

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10055993 A

(43) Date of publication of application: 24 . 02 . 98

(51) Int. Cl

**H01L 21/304**  
**C11D 7/60**  
**H01L 21/3065**  
**H01L 21/3213**  
**//(C11D 7/60 , C11D 7:32 , C11D 7:28 , C11D 7:50 , C11D 7:08 , C11D 7:26 )**

(21) Application number: 08211217

(22) Date of filing: 09 . 08 . 96

(71) Applicant: HITACHI LTD TEXAS INSTR  
JAPAN LTD MITSUBISHI GAS  
CHEM CO INC

(72) Inventor: TORII ZENZO  
SASABE SHUNJI  
KOJIMA MASAYUKI  
USUAMI HIROHISA  
TOKUNAGA TAKAFUMI  
HARA KAZUSATO  
OHIRA YOSHIKAZU  
MATSUI TAKESHI  
GOTO HIDETO  
AOYAMA TETSUO  
HASEMI TAKASHI  
IKEDA HIDETOSHI

(54) SEMICONDUCTOR ELEMENT MANUFACTURING  
WASHING LIQUID AND MANUFACTURE OF  
SEMICONDUCTOR ELEMENT USING IT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily remove a polymer accumulated at dry etching process without corroding a metal film by using an aqueous solution containing specified quaternary ammonium salt, fluorine-containing compound, water soluble or water-miscible organic solvent, inorganic acid and organic acid.

SOLUTION: An aqueous solution, expressed with a formula

$[(R^1)_3N-R^2]^+$   $aX^{a-}$  ( $R^1$  is an alkyl group of carbon number 1-4, 3 $R^1$ 's may be the same or different from one another, and  $R^2$  is an alkyl group of carbon number 1-4 or hydroxy alkyl group.  $X^{a-}$  is inorganic or organic anion, and (a) is valence of the anion.), containing quaternary ammonium salt, fluorine-containing compound such as hydrofluoric acid and ammonium fluoride, water soluble or water-miscible organic solvent, inorganic acid and organic acid, is used. Thereby an accumulated polymer generated at dry etching process is easily removed without corroding a metal film.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-55993

(43)公開日 平成10年(1998)2月24日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/304	3 4 1		H 01 L 21/304	3 4 1 L
C 11 D 7/60			C 11 D 7/60	
H 01 L 21/3065			H 01 L 21/302	H
21/3213			21/88	D
// (C 11 D 7/60				

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-211217	(71)出願人 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成8年(1996)8月9日	(71)出願人 390020248 日本テキサス・インスツルメンツ株式会社 東京都港区北青山3丁目6番12号 青山富士ビル
		(71)出願人 000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
		(74)代理人 弁理士 大谷 保
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体素子製造用洗浄液及びそれを用いた半導体素子の製造方法

## (57)【要約】

【課題】半導体素子製造工程において、ドライエッチング処理の際に生じる堆積ポリマーを、金属膜を腐食することなく容易に除去しうる洗浄液、及びそれを用いた半導体素子の製造方法を提供すること。

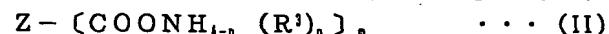
【解決手段】(A)特定の第四級アンモニウム塩又は特定の有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩、(B)含フッ素化合物、(C)水溶性又は水混和性有機溶剤及び(D)無機酸や有機酸を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄液、並びに、表面に絶縁膜層又は金属導電膜層が設けられた基板上に、レジストパターンを形成したのち、ドライエッチング処理によるヴィアホール又は金属配線の形成、酸化プラズマによる灰化処理及び上記洗浄液による洗浄処理を順次施して、半導体素子を製造する方法である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 (A) 一般式 (I)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基を示し、3つの中のR<sup>1</sup>はたがいに同一でも異なっていてもよく、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。)



(式中、Zは水素原子又は1～4価の炭素数1～18の炭化水素基を示し、R<sup>3</sup>は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を示し、nは0～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。なおR<sup>3</sup>が複数ある場合、複数の各R<sup>3</sup>はたがいに同一でも異なっていてもよい。)で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び/又は有機カルボン酸アミン塩と、(B) 含フッ素化合物と、(C) 水溶性又は水混和性有機溶剤と、(D) 無機酸及び/又は有機酸とを含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄液。

【請求項3】 さらに、(E) 界面活性剤を含有する請求項1又は2記載の半導体素子製造用洗浄液。

【請求項4】 表面に絶縁膜層が設けられた半導体基板上に、所望のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてドライエッティング処理してヴィアホールを形成したのち、酸素プラズマによる灰化処理を施して該レジストパターンを除去し、次いで請求項1～3のいずれかに記載の洗浄液を用いて洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項5】 洗浄処理は、ヴィアホール内部およびその周辺に生成付着した堆積ポリマーを除去する請求項4記載の半導体素子の製造方法。

【請求項6】 表面に金属導電膜層が設けられた半導体基板上に、所望のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてドライエッティング処理して金属配線を形成したのち、酸素プラズマによる灰化処理を施して該レジストパターンを除去し、次いで請求項1～3のいずれかに記載の洗浄液を用いて洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項7】 金属導電膜層がタンゲステン、タンゲステン合金、チタン、チタン合金、チタン・タンゲステン合金、窒化チタン、アルミニウム又はアルミニウム合金を含むものである請求項6記載の半導体素子の製造方法。

【請求項8】 洗浄処理が、金属導電膜層側壁部に生成付着した堆積ポリマーの除去を目的とするものである請求項6記載の半導体素子の製造方法。

【請求項9】 酸素プラズマによる灰化処理を、フッ素系ガスを添加して行う請求項4又は6記載の半導体素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、ケイ素

示す。X<sup>-</sup>は無機又は有機の陰イオンを示し、aは該陰イオンの価数を示す。)で表される第四級アンモニウム塩と、(B) 含フッ素化合物と、(C) 水溶性又は水混和性有機溶剤と、(D) 無機酸及び/又は有機酸とを含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄液。

## 【請求項2】 (A') 一般式 (II)

(シリコン)を用いた半導体素子の製造工程において、ドライエッティング処理の際生じる堆積ポリマーの除去、即ち、1) 特に絶縁膜層(層間絶縁膜ともいう)に形成されるヴィアホール(絶縁膜の下層に配線用に形成される金属導電膜層と前記絶縁膜の上層に形成される金属導電膜層とを接続するために絶縁膜に形成される接続孔)内部およびその周辺に生成付着した堆積ポリマー(堆積保護膜ともいう)の除去、2) 金属導電膜層を配線形成した後、側壁部などに生成付着した堆積ポリマーの除去などに好適に用いられる、金属膜に対する腐食性が極めて低い洗浄液、及びこの洗浄液を用いて、高品質の信頼度の高い半導体素子を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

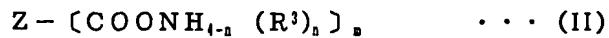
【従来の技術】 従来、ICやLSIなどの半導体素子の製造においては、一般にリソグラフィー法が採用されている。このリソグラフィー法により半導体素子を製造する場合には、通常、まずシリコンウエハーなどの基板上に酸化ケイ素膜などの絶縁膜や導電用として配線を行うための金属膜などの導電膜を形成したのち、その表面にフォトレジストを均質に塗布して感光層を設け、これに選択的露光及び現像処理を施して所望のレジストパターンを形成し、次いで、このレジストパターンをマスクとして下層部の薄膜に選択的エッティング処理を施すことにより回路パターンを形成したのち、該レジストパターンを完全に除去するという一連の工程がとられている。

【0003】 ところで、近年、半導体素子は高集積化が進み、ハーフミクロンからクオーターミクロンのパターン形成が必要となってきており、このような加工寸法の微細化に伴い、上記選択的エッティング処理においては、ドライエッティング法が主流となってきており、また、レジストパターンの除去も、酸素プラズマによる灰化処理法が用いられるようになってきた。しかしながら、このドライエッティング処理においては、形成されたパターン周辺部に、ドライエッティングガス、レジスト及び被加工膜などに起因する堆積ポリマーが生成することが知られている。このような堆積ポリマーが、特にヴィアホール内部およびその周辺部に残存すると、高抵抗化を招いたり、電気的に短絡が生じたりするなど、好ましくない事態を招来する。したがって、この堆積ポリマーを除去することは、高品質の半導体素子を得るためにには、極めて重要なことである。

## 【0004】 この堆積ポリマーを除去するには、例えば

堆積ポリマーが極く微量である場合は、灰化処理及びレジスト剥離用有機溶剤（アルカリ性溶剤や酸性溶剤）による処理の併用で達成できる。また、堆積ポリマーが多量に生成した場合は、フッ化水素酸やフッ化水素酸とフッ化アンモニウムを含有する処理液などを用いて洗浄処理することにより、達成することができる。しかしながら、このフッ素化合物による処理方法は、例えばヴィアホールの形成される絶縁膜層の下層膜としてタンクステン、チタン、もしくはそれらの合金、チタン・タンクステン合金、窒化チタン等のようにフッ素化合物に比較的耐食性のある金属膜を使用した場合は有効であるが、アルミニウムやアルミニウムを含む合金からなる金属膜を使用した場合、前記フッ素化合物が、それら金属膜を浸食し、溶解することにより、例えばヴィアホールを介して上部金属膜との接続が不可能となり、電気的信頼性が全く得られなくなる。一方、アルミニウムやアルミニウム合金にドライエッキング処理を施し、金属配線を形成させる際にも、配線層側壁に堆積ポリマーが生成付着する。この側壁に生成付着した堆積ポリマーは除去が極めて困難である上、その中に取り込まれた反応ガス中のラジカルやイオンが、エッキング処理終了後に空気中に放置されることにより吸湿した水分と反応して酸を生成するため、配線材料が腐食され、その結果、抵抗の増加や断線など、多大の悪影響を及ぼすこととなる。

【0005】このような配線材料の腐食を防止する方法として、例えばドライエッキング処理後に超純水による洗浄処理を長時間行うことにより、該ラジカルやイオンを洗い流す方法が行われている。しかしながら、この方法においては、側壁に生成付着した堆積ポリマーから、ラジカルやイオンを完全に除去することは極めて困難であって、配線材料に腐食が発生する危険性は常に存在する。したがって、腐食を完全に防止するには、堆積ポリマーを完全に除去することが不可欠である。さらに、チタンやタンクステン層をドライエッキング処理した際に生成する堆積ポリマーについても、その除去が困難であり、フッ化水素酸やフッ化水素酸とフッ化アンモニウムを含有する処理液を用いて洗浄処理を行えば、堆積ポリマーの除去は可能ではあるが、この場合、タンクステン、チタン、もしくはそれらの合金、チタン・タンクステン合金、窒化チタン層等は、フッ素化合物に対して比較的耐食性が良好であるものの、完全ではなく、例えばパターン剥がれなどが生じ、電気的信頼性が損なわれるおそれがある。また、この堆積ポリマーを除去せずに放置しておくと、次工程で堆積させた膜の圧力などにより、隣接する配線が堆積ポリマーにより接触し、短絡や



（式中、Zは水素原子又は1～4価の炭素数1～18の炭化水素基を示し、R<sup>3</sup>は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を示し、nは0～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。なおR<sup>3</sup>

配線異常の原因となる。

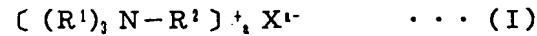
#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、半導体素子の製造工程において、ドライエッキング処理の際に生じる堆積ポリマーの除去、特にヴィアホール内部およびその周辺に生成付着した堆積ポリマー、あるいは金属導電膜層を配線形成した後に側壁などに生成付着した堆積ポリマーの除去を容易に行うことができ、しかも金属膜を腐食することのない半導体素子製造用洗浄液、及びこの洗浄液を用いて、高品質の信頼度の高い半導体素子を製造する方法を提供すること目的とするものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、洗浄液として、特定の第四級アンモニウム塩又は特定の有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩と含フッ素化合物と水溶性又は水混和性有機溶剤と無機酸や有機酸とを含有する水溶液を用いることにより、ドライエッキング処理の際に生じる堆積ポリマーを、金属膜を腐食することなく、容易に除去しうることを見出した。そして、特に従来、除去が困難であったヴィアホール内部およびその周辺に生成付着した堆積ポリマー、あるいは金属導電膜層を配線形成した後にその側壁などに生成付着した堆積ポリマーの除去を容易に除去しうることから、ヴィアホール形成工程においては、ヴィアホール近傍の汚染がなくなり清浄化されるので、金属配線の接続が充分に達成される。一方、金属配線形成工程においては、金属導電膜層側壁部の堆積ポリマーが除去されるので、腐食のない配線形成が達成され、高品質の信頼度の高い半導体素子が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0008】すなわち、本発明は、（1）（A）一般式（I）



（式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基を示し、3つのR<sup>1</sup>はたがいに同一でも異なっていてもよく、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。X<sup>4-</sup>は無機又は有機の陰イオンを示し、aは該陰イオンの価数を示す。）で表される第四級アンモニウム塩と、（B）含フッ素化合物と、（C）水溶性又は水混和性有機溶剤と、（D）無機酸及び／又は有機酸とを含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄液（以下、洗浄液（I）と称す。）、（2）（A'）一般式（II）

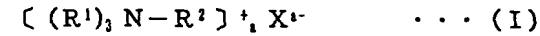


が複数ある場合、複数の各R<sup>3</sup>はたがいに同一でも異なっていてもよい。）で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び／又は有機カルボン酸アミン塩と、（B）含フッ素化合物と、（C）水溶性又は水混和性有機溶剤

と、(D) 無機酸及び/又は有機酸とを含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄液(以下、洗浄液(II)と称す。)、(3) 表面に絶縁膜層が設けられた半導体基板上に、所望のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてドライエッキング処理してヴィアホールを形成したのち、酸素プラズマによる灰化処理を施して該レジストパターンを除去し、次いで上記(1)、(2)の洗浄液を用いて洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法、及び、(4) 表面に金属導電膜層が設けられた半導体基板上に、所望のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてドライエッキング処理して金属配線を形成したのち、酸素プラズマによる灰化処理を施して該レジストパターンを除去し、次いで上記(1)、(2)の洗浄液を用いて洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法、を提供するものである。

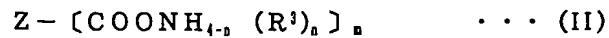
## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の洗浄液(I)においては、(A) 成分として、一般式(I)



で表される第四級アンモニウム塩が用いられる。

【0010】この一般式(I)において、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキル基を示し、このアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基及びtert-ブチル基が挙げられる。また、3つのR<sup>1</sup>はたがいに同一であってもよく、異なっていてもよい。一方、R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、これらは直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このアルキル基の例としては、上記R<sup>1</sup>として例示したものと同じものを挙げることができる。また、ヒドロキシアルキル基の例としては、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシブロピル基、3-ヒドロキシブロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。さらに、X<sup>-</sup>は無機又は有機陰イオンを示し、aはこの陰イオンの価数を示す。無機陰イオンの例としては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸イオン、ホウ酸イオンなどが挙げられ、有機陰イオンの例としては、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、シュウ酸イオン、マロン酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、シトラコーン酸イオン、安息香酸イオン、トルイル酸イオン、タル酸イオン、アケ



で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び/又は有機カルボン酸アミン塩が用いられる。この一般式(II)において、Zは水素原子又は1~4価の炭素数1~18の炭化水素基、例えば飽和又は不飽和の脂肪族基、飽和

リル酸イオン、メチル硫酸イオンなどが挙げられる。

【0011】このような一般式(I)で表される第四級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウム炭酸水素塩、テトラメチルアンモニウム炭酸塩、テトラメチルアンモニウムギ酸塩、テトラメチルアンモニウム酢酸塩、テトラメチルアンモニウムプロピオン酸塩、テトラメチルアンモニウム酪酸塩、テトラメチルアンモニウムシュウ酸塩、テトラメチルアンモニウムマロン酸塩、テトラメチルアンモニウムマレイン酸塩、テトラメチルアンモニウムマル酸塩、テトラメチルアンモニウムシトラコーン酸塩、テトラメチルアンモニウム安息香酸塩、テトラメチルアンモニウムトルイル酸塩、テトラメチルアンモニウムタル酸塩、テトラメチルアンモニウムアクリル酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム炭酸水素塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム安息香酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム酪酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムシュウ酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムマロン酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムマレイン酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムタル酸塩、テトラエチルアンモニウム炭酸水素塩、テトラエチルアンモニウム炭酸塩、テトラエチルアンモニウムギ酸塩、テトラエチルアンモニウム酢酸塩、テトラプロピルアンモニウムギ酸塩、テトラプロピルアンモニウム酢酸塩、テトラブチルアンモニウムギ酸塩、テトラブチルアンモニウム酢酸塩、テトラメチルアンモニウムホウ酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムホウ酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムリン酸塩、トリメチルアンモニウム硫酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムホウ酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムリン酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム硫酸塩などが挙げられる。

【0012】本発明の洗浄液(I)においては、この(A)成分の第四級アンモニウム塩は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は特に制限ではなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は、1~50重量%の範囲である。この量が1重量%未満では配線材料が腐食されやすく、また50重量%を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向がみられる。配線材料の腐食抑制及び堆積ポリマーの除去速度のバランスなどの面から、この第四級アンモニウム塩の好ましい含有量は3~40重量%の範囲である。

【0013】一方、本発明の洗浄液(II)においては、(A')成分として、一般式(II)

又は不飽和の脂環式基及び芳香族基を示す。上記飽和又は不飽和の脂環族基の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘプタン酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アクリル酸、オレイン酸、シュウ

酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸などのカルボン酸類からカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。また、上記飽和又不飽和の脂環式基の例としては、シクロヘキサンモノカルボン酸；シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸；シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸；テトラヒドロ安息香酸；テトラヒドロフタル酸；1,3,5-トリメチルシクロヘキサン-1,3,5-トリカルボン酸などのカルボン酸類からカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。さらに、上記芳香族基の例としては、安息香酸、トルイル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸などのカルボン酸類のカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。

【0014】一方、R<sup>3</sup>は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を示し、これらは直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基及びtert-ブチル基が挙げられ、またヒドロキシアルキル基の例としては、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシブロビル基、3-ヒドロキシブロビル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。またnは0～3の整数、mは1～4の整数を示し、上記R<sup>3</sup>が複数ある場合、複数のR<sup>3</sup>はたがいに同一でも異なっていてもよい。

【0015】このような一般式(II)で表される有機カルボン酸アンモニウム塩としては、例えばギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、吉草酸アンモニウム、ヘブタン酸アンモニウム、ラウリル酸アンモニウム、パルミチン酸アンモニウム、ステアリン酸アンモニウム、アクリル酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、フマル酸アンモニウム、シトラコン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、トルイル酸アンモニウム、フタル酸アンモニウム、トリメリット酸アンモニウム、ピロメリット酸アンモニウムなどが挙げられる。一方、該一般式(II)で表される有機カルボン酸アミン塩としては、例えばギ酸モノメチルアミン、ギ酸ジメチルアミン、ギ酸トリエチルアミン、酢酸モノメチルアミン、酢酸ジメチルアミン、酢酸トリメチルアミン、酢酸モノエチルアミン、酢酸ジエチルアミン、酢酸トリエチルアミン、安息香酸モノメチルアミン、安息香酸ジメチルアミン、安息香酸トリメチルアミン、安息香酸モノエチルアミン、安息香酸ジエチルアミン、安息香酸トリエチルアミン、ギ酸エタノールアミ

ン、酢酸エタノールアミン、プロピオン酸エタノールアミン、安息香酸エタノールアミンなどが挙げられる。

【0016】本発明の洗浄液(II)においては、この(A')成分の有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は1～50重量%の範囲である。この量が1重量%未満では配線材料が腐食されやすく、また50重量%を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向がみられる。配線材料の腐食抑制及び堆積ポリマーの除去速度のバランスなどの面から、この有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩の好ましい含有量は3～40重量%の範囲である。また、本発明の洗浄液においては、所望により、上記(A)成分と(A')成分を組み合わせて用いることができる。この場合、(A)成分と(A')成分との合計含有量が、上記理由から、1～50重量%、好ましくは3～40重量%の範囲になるように用いるのが有利である。

【0017】次に、本発明の洗浄液(I)及び(II)においては、それぞれ(B)成分として、含フッ素化合物が用いられる。この含フッ素化合物としては、例えばフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、ホウフッ化アンモニウムなどが挙げられる。本発明の洗浄液(I)、(II)においては、この(B)成分の含フッ素化合物は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は0.1～1.5重量%の範囲である。この量が0.1重量%未満では堆積ポリマーの除去速度が遅くて好ましくなく、また、1.5重量%を超えると配線材料が腐食されやすくなる傾向がみられる。堆積ポリマーの除去速度及び配線材料の腐食抑制のバランスなどの面から、この含フッ素化合物の好ましい含有量は0.5～1.0重量%の範囲である。また、本発明の洗浄液(I)及び(II)においては、それぞれ(C)成分として、水溶性又は水混和性の有機溶剤が用いられる。このような有機溶剤としては、例えばホルムアミド；N-メチルホルムアミド；N、N-ジメチルホルムアミド；N、N-ジメチルアセトアミド；N-メチルピロリドンなどのアミド類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、メタノール、エタノール、イソブロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、さらにはジメチルスルホキシド、スルホランなどの硫黄化合物類などが挙げられる。

【0018】本発明の洗浄液(I)、(II)においては、この(C)成分の有機溶剤は単独で用いてもよく、

二種以上を混合して用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は1～50重量%の範囲である。この量が1重量%未満では配線材料が腐食されやすく、かつ洗浄液の粘度が高くなつて、作業性が悪くなるおそれがある。また、50重量%を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向がみられる。配線材料の腐食抑制、粘度、堆積ポリマーの除去速度などの面から、この有機溶剤の好ましい含有量は5～40重量%の範囲である。

【0019】本発明の洗浄液(I)及び(II)においては、それぞれ(D)成分として無機酸及び/又は有機酸が用いられる。該無機酸としては、例えばホウ酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、硫酸、亜硫酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、臭素酸、亜臭素酸、次亜臭素酸、ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、硝酸、亜硝酸などが挙げられ、有機酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘプタン酸、ラウリル酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸、シウ酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、安息香酸、トルイル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、サリチル酸などが挙げられる。本発明の洗浄液(I)、(II)においては、この(D)成分の無機酸や有機酸は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は0.01～5重量%の範囲である。この量が0.01重量%未満では堆積ポリマーの除去速度が遅くて好ましくなく、また5重量%を超えると配線材料が腐食されやすくなる傾向がみられる。堆積ポリマーの除去速度及び配線材料の腐食抑制などの面から、この無機酸や有機酸の好ましい含有量は0.05～3重量%の範囲である。

【0020】さらに、本発明の洗浄液(I)及び(II)においては、堆積ポリマーの除去速度を向上させる目的で、所望により、それぞれ(E)成分として、界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどの陰イオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アミンオキシドなどの陽イオン性界面活性剤、アルキルベタイン、置換イミダゾリニウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、

ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アセチレンアルコール、アルキルポリオキシエチレンリン酸エステル、アリールポリオキシエチレンリン酸エステル、脂肪酸アルカノールアミドなどの非イオン性界面活性剤、バーフルオロアルキルスルホン酸塩、バーフルオロアルキルカルボン酸塩、バーフルオロアルキル第四級アンモニウム塩、バーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステルなどのフッ素系界面活性剤、アルキレンオキシド鎖含有オルト珪酸アルキルエステル、アルキレンオキシド鎖含有ポリ珪酸アルキルエステルなどのシリコーン系界面活性剤などが挙げられる。

【0021】本発明の洗浄液(I)、(II)においては、この界面活性剤は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は0.01～1重量%の範囲である。この含有量が0.001重量%未満では堆積ポリマーの除去速度の向上効果が充分に発揮されないおそれがあり、また1重量%を超えるとその量の割には堆積ポリマーの除去速度の向上効果があまり認められず、むしろ経済的に不利となる。堆積ポリマーの除去速度の向上効果及び経済性などの面から、この界面活性剤の好ましい含有量は0.01～0.5重量%の範囲である。

【0022】このようにして得られた本発明の半導体素子製造用洗浄液は、半導体素子製造工程において、ドライエッチング処理の際に生じる堆積ポリマーを、金属膜を腐食することなく、容易に除去することができる。特に、ヴィアホールにおける絶縁膜層側壁部に付着した保護堆積膜の除去や接続孔底部のクリーニング、あるいは形成された金属配線において、金属導電膜層側壁部に付着した保護堆積膜の除去などに好適に用いられる。次に、本発明の半導体素子の製造方法について説明する。本発明の半導体素子の製造方法は、二つの態様があり、第1の態様は、表面に絶縁膜層が設けられた半導体基板上に、所望のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてドライエッチング処理してヴィアホールを形成したのち、酸素プラズマによる灰化処理を施して該レジストパターンを除去し、次いで上記洗浄液を用いて洗浄処理する方法である。一方、第2の態様は、表面に金属導電膜層が設けられた半導体基板上に、所望のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてドライエッチング処理して金属配線を形成したのち、酸素プラズマによる灰化処理を施して該レジストパターンを除去し、次いで上記洗浄液を用いて洗浄処理する方法である。

【0023】なお、上記絶縁膜層又は金属導電膜層と基板との間には、絶縁膜層、金属導電膜層、反射防止膜層などを必要に応じ、一層以上設けていてもよく、また、

上層の金属導電膜層の上に、さらに必要に応じ反射防止膜層を設けていてもよい。本発明の方法において用いられる基板としては、従来半導体素子の製造において慣用されているもの、例えばシリコンウエハーなどが好ましく使用される。また、絶縁膜としては特に制限はなく、従来、半導体素子の製造において慣用されているもの、例えば酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、酸化アルミニウム膜などが挙げられるが、これらの中で、酸化ケイ素膜が好適である。この酸化ケイ素膜は、シリコンウエハー上に直接形成する場合は、シリコンウエハーを酸素ガス雰囲気下で高温加熱することにより、形成させることができる。また、この酸化ケイ素膜はCVD法（化学的気相成長法）により、形成させてもよく、また、この場合、酸化ケイ素膜には、必要に応じ、拡散用の不純物を少量混入させてもよい。なお、このCVD法で形成された酸化ケイ素膜はCVD酸化ケイ素膜と呼ばれることがあり、また、拡散用の不純物を少量混入したCVD酸化ケイ素膜はドープCVD酸化ケイ素膜と呼ばれることがある。これに対し、拡散用の不純物を混入していないCVD酸化ケイ素膜はノンドープCVD酸化ケイ素膜と呼ばれることがある。

【0024】一方、金属導電膜層としては、特に制限はなく、従来半導体素子の製造において慣用されている、例えばタンクスチタン、タンクスチタン合金、チタン、チタン合金、チタン・タンクスチタン合金、窒化チタン等やアルミニウム、アルミニウム合金などからなる膜が好ましく用いられる。これらの金属導電膜層は、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などによって形成させることができる。また、必要に応じて設けられる反射防止膜層としては、例えば窒化チタン膜などが用いられる。なお、スパッタリング法及びCVD法で形成された金属導電膜は、例えばスパッタタンクスチタン膜、CVDタンクスチタン膜のように呼ばれることがある。

【0025】本発明の方法においては、まず、上記絶縁膜層又は金属導電膜層の上に、所望のレジストパターンを形成させる。このレジストパターンの形成方法としては様々な方法があり、状況に応じて適宜選ばれる。例えば、ネガ型又はポジ型フォトレジストの溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥してレジスト層を形成させ、次いで、紫外線や遠紫外線などの活性光線を所定のマスクを介して、縮小投影露光装置などにより照射するか、マスクを介してエキシマレーザ光やX線を照射するか、あるいは電子線を走査しながら照射したのち、適当な現像液を用いて現像処理することにより、レジストパターンを形成することができる。次に、このようにして形成されたレジストパターンをマスクとしてドライエッティング処理する。このドライエッティング法には様々な方法があるが、代表的なものとしてはプラズマエッティング法が挙げられる。このプラズマエッティング法においては、エッティングガスとして、四フッ化メタンなどのフッ素系ガスが

通常用いられるが、エッティングガスの種類やエッティング条件は、エッティングすべき対象物の種類に応じて適宜選ばれる。このドライエッティング処理により、前記第1の態様においてはヴィアホールが形成され、一方、第2の態様においては金属配線が形成される。

【0026】このドライエッティング処理においては、エッティングガス、レジスト及び被加工膜などに起因する堆積ポリマーがヴィアホール内部およびその周辺、あるいは金属導電膜層を配線形成した後にその側壁部などに生成付着する。次いで、レジストパターンを除去するが、本発明においては、このレジストパターンの除去方法として、酸素プラズマによる灰化方法が用いられる。この酸素プラズマによる灰化方法は、上記ドライエッティング処理にプラズマエッティング法を採用する場合、同一装置を用い、ガスの種類を変えるだけで、ドライエッティング処理と灰化処理の両方を実施できるので、経済的に有利である。またこの酸素プラズマによる灰化処理において、酸素ガスにフッ素系ガスを5～20容量%程度の割合で添加すると、次工程の洗浄処理における堆積ポリマーの除去が極めて容易となる。このフッ素系ガスとしては、例えばCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などが挙げられる。このガスを用いて2～5分の長時間処理を行う場合の灰化処理温度は15～80°Cであるが、作業上2～5秒間の短時間処理を行う場合の灰化処理温度は150～180°Cである。温度が低すぎると灰化が充分に進行しないおそれがあり、温度が高すぎるとタンクスチタンなどの金属配線が腐食することがある。

【0027】次に、この酸素プラズマにより灰化処理したものに対し、前記本発明の洗浄液を用いて洗浄処理を施し、ドライエッティング処理の際に生成した堆積ポリマーを除去する。洗浄温度及び洗浄時間は、堆積ポリマーの状態や配線材料の種類などに応じて適宜選定されるが、洗浄温度は通常10～30°C程度で充分であり、また、堆積ポリマーの除去速度が遅すぎる場合は、60°C程度まで昇温して洗浄処理してもよい。洗浄時間は、通常1～30分間程度である。また、洗浄方式としては、例えばバッチ式による浸漬洗浄、枚葉式によるスプレイ又は噴霧洗浄などを採用することができる。

【0028】この洗浄処理により、従来除去が困難であったヴィアホール内部およびその周辺、あるいは金属導電膜層を配線形成した後にその側壁部などに生成付着した堆積ポリマーが容易に除去され、しかも、金属膜が腐食されることがない。洗浄処理後、上記方式により純水洗浄を行ったのち、乾燥処理する。第1の態様においては、このようにして清浄化されたヴィアホールを介して、絶縁膜の下層に配線用に形成される金属導電膜層と前記絶縁膜の上層に形成される金属導電膜とを接続することにより、所望の半導体素子が得られる。一方、第2の態様においては、このようにして金属導電膜による配線を清浄化したのち、層間絶縁膜を形成し、金属配線を

完成することにより、所望の半導体素子が得られる。

【0029】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

図1は、この実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。

(1) ヴィアホールの形成

図1 (a) に示すように、表面が酸化されたシリコンウエハー上に、厚さ0.5 μmのAl-Si-Cu合金層1、厚さ500 Åの反射防止膜としてのTiN層2及び厚さ0.8 μmのCVD酸化ケイ素膜(ドープCVD酸化ケイ素膜及びノンドープCVD酸化ケイ素膜からなる)からなる絶縁膜層3を順次形成させた。

(2) レジストパターンの形成

上記(1)のCVD酸化ケイ素膜からなる絶縁膜層3上に、図1 (b) で示すように、厚さ1.0 μmのポジ型レジスト層4を設けたのち、プロジェクション法(投影法)により、所定のマスクを介してi線を選択的に照射して露光し、次いで110°Cで90秒間加熱処理後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用いて現像処理し、さらに水洗して乾燥することにより、図1 (c) に示すような開口部を有するレジストパターンを形成した。

【0030】(3) ドライエッチング処理

上記(2)で得られたレジストパターンをマスクとして、以下に示す条件で、絶縁膜層をドライエッチング処理し、図1 (d) に示すようなヴィアホールを形成した。

ドライエッチング条件

平行平板型RIE、処理圧力750 mTorr、RF電力300W、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>及びArの混合ガス、処理時間152秒

(4) 酸素プラズマによる灰化処理

上記(3)のドライエッチング処理後のレジストパターンを、酸素ガスを用いたプラズマにより170°Cで180秒間灰化処理することによって除去した。図1 (e) は、この灰化処理後の状態を示す図であり、この図1 (e) から分かるように、CVD酸化ケイ素膜側壁に堆積ポリマー5が付着していることが認められた。

(5) 洗浄処理

上記(4)で得られた酸素プラズマによる灰化処理したものに対し、フッ化アンモニウム8重量%、プロピオン酸1重量%、テトラメチルアンモニウムギ酸塩5重量%、ジメチルホルムアミド40重量%、ノニオン性界面活性剤E P-120A(ポリオキシエチレンフェニルエーテル、第一工業製薬社製)0.1重量%及び水45.9重量%からなる洗浄液を用い、23°Cにて3分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この状態を図1 (f) に示す。

【0031】図1 (f) から、本発明の洗浄液を用いることにより、CVD酸化ケイ素膜側壁に付着していた堆積ポリマー5が完全に除去され、清浄化されたことが分かる。

(6) 金属膜の接合

最後に、上記(5)で清浄化されたヴィアホールを介して、下地金属膜のAl-Si-Cu層と上層金属膜のAl-Si-Cuの接続を行い、半導体素子を作製した。

【0032】実施例2～4、参考例及び比較例

実施例1～(4)における酸素プラズマによる灰化処理したものに対し、第1表に示す組成の洗浄液を用いて第1表に示す条件で洗浄処理を施したのち、水洗後乾燥し、堆積ポリマーの除去性を次の基準に従って評価した。結果を第1表に示す。

◎：堆積ポリマーが完全に除去されている。

△：堆積ポリマーの残存がわずかに認められる。

×：堆積ポリマーの残存が認められる。

【0033】

【表1】

第1表-1

		洗浄液組成			
		フッ化アンモニウム(重量%)	有機カルボン酸	有機溶剤	種類(重量%)
実施例	2	8 無水フタル酸	0.1 ホルムアミド	40	
	3	5 イソ酪酸	0.2 ジメチルアセトアミド	35	
実施例	4	10 酢酸	0.1 ジメチルホルムアミド	45	
参考例		8 プロピオン酸	0.2 ジメチルホルムアミド	40	
比較例		8 -	- ジメチルホルムアミド	40	

【0034】

【表2】

第1表-2

		洗浄液組成				洗浄条件	堆積ポリマー除去性		
		塩		界面活性剤					
		種類	(重量%)	種類	(重量%)				
実施例	2	TMAF <sup>1)</sup>	5	EP-120A <sup>2)</sup>	0.1	23°C 3分	◎		
3	TMAP	10	EP-120A	0.1	23°C 3分	◎			
4	TMBC <sup>2)</sup>	3	EP-120A	0.1	23°C 3分	◎			
参考例	TMAP	5	-	-	23°C 10分	△			
比較例	TMAP	5	EP-120A	0.1	23°C 10分	×			

【0035】注1) TMAF: テトラメチルアンモニウムギ酸塩

2) TMBC: テトラメチルアンモニウム酢酸塩

3) EP-120A: ノニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、第一工業製薬社製

#### 実施例5

実施例1において、Al-Si-Cu層の代わりに、タンクステン層及びTiN層をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして実施したところ、実施例1と同様な結果が得られた。

#### 実施例6

実施例1～4における酸素プラズマによる灰化処理を、まず酸素ガスを用いたプラズマにより、170°Cで180秒間灰化処理し、次いで酸素ガスにCF<sub>4</sub> 10容量%を添加した混合ガスを用いたプラズマにより、170°Cにて2.5秒間灰化処理することに代えた以外は、実施例1～4と同様にして実施したところ、いずれも洗浄処理工程において実施例1と同様に堆積ポリマーが完全に除去され、清浄化された。

#### 【0036】実施例7

図2は、この実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。

##### (1) 金属導電膜層の形成

図2(a)に示すように、シリコンウェハー上のCVD酸化ケイ素膜11の上に、厚さ500ÅのTiN層12、厚さ1500Åのスパッタタンクステン層13、厚さ1500ÅのCVDタンクステン層14及び反射防止膜としての厚さ500ÅのTiN層15を順次形成させた。

##### (2) レジストパターンの形成

上記(1)のTiN層15上に、図2(b)で示すように、厚さ1.0μmのポジ型レジスト層16を設けたのち、プロジェクション法(投影法)により、所定のマスクを介してe線を選択的に照射して露光し、次いで、110°Cで90秒間加熱処理後、2.38%TMAH水溶液を用いて現像処理し、さらに水洗して乾燥することによ

り、図2(c)に示すようなレジストパターンを形成した。

#### 【0037】(3) ドライエッチング処理

上記(2)で得られたレジストパターンをマスクとして、以下に示す条件にてドライエッチング処理し、図2(d)に示すような金属配線を形成した。

##### ドライエッチング条件

ECR(電子サイクロトロン共鳴)

①処理圧力10mTorr、u波入射電流300mA、RF電力25W、Cl<sub>2</sub>、処理時間10秒

②処理圧力10mTorr、u波入射電流350mA、RF電力20W、Cl<sub>2</sub>とSF<sub>6</sub>の混合ガス、処理時間25秒

③処理圧力10mTorr、u波入射電流350mA、RF電力50W、Cl<sub>2</sub>、処理時間25秒

##### (4) 酸素プラズマによる灰化処理

上記(3)のドライエッチング処理後のレジストパターンを、酸素ガスを用いたプラズマにより170°Cで180秒間灰化処理することによって除去した。図2(e)は、この灰化処理後の状態を示す図であり、この図2(e)から分かるように、CVD酸化ケイ素膜側壁に堆積ポリマー17が付着していることが認められた。

#### 【0038】(5) 洗浄処理

上記(4)で得られた酸素プラズマによる灰化処理したものに対し、実施例1～(5)と同様にして洗浄処理を行い、水洗後、乾燥した。この状態を図2(f)に示す。図2(f)から、本発明の洗浄液を用いることにより、導電膜の側壁に付着していた堆積ポリマー17が完全に除去され、清浄化されたことが分かる。

##### (6) 層間絶縁膜の形成

最後に、層間絶縁膜を形成し、金属配線を完成させ、半導体素子を作製した。

#### 【0039】実施例8

実施例7～(4)における酸素プラズマによる灰化処理を、まず酸素ガスを用いたプラズマにより、170°Cで180秒間灰化処理し、次いで酸素ガスにCF<sub>4</sub> 10容

量%を添加した混合ガスを用いたプラズマにより、170°Cにて2.5秒間灰化処理することに代えた以外は、実施例7-(4)と同様にして実施したところ、洗浄処理工程において実施例1と同様に堆積ポリマーが完全に除去され、清浄化された。

#### 【0040】実施例9

図3は、この実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。

##### (1) 金属導電膜層の形成

図3(a)に示すように、シリコンウェハー上のCVD酸化ケイ素膜21の上に、厚さ500Åのスパッタタンクスチタン層22、厚さ1000ÅのCVDタンクスチタン層23、厚さ5000ÅのAl-Si-Cu合金層24及び反射防止膜としての厚さ500ÅのTiN層25を順次形成した。

##### 【0041】(2) レジストパターンの形成

上記(1)のTiN層25上に、図3(b)で示すように、1.6μmのポジ型レジスト層26を設けたのち、プロジェクション法(投影法)により、所定のマスクを介してi線を選択的に照射して露光し、次いで、110°Cで90秒間加熱処理後、2.38%TMAH水溶液を用いて現像処理し、さらに水洗して乾燥することにより、図3(c)に示すようなレジストパターンを形成した。

##### 【0042】(3) ドライエッチング処理

上記(2)で得られたレジストパターンをマスクとして、以下に示す条件にてドライエッチング処理し、図3(d)に示すような金属配線を形成した。

##### ドライエッチング条件

##### ECR(電子サイクロotron共鳴)

①処理圧力8mTorr、u波入射電流250mA、RF電力20W、BCl<sub>3</sub>とSF<sub>6</sub>の混合ガス、処理時間9秒

②処理圧力8mTorr、u波入射電流320mA、RF電力60W、BCl<sub>3</sub>とCl<sub>2</sub>の混合ガス、処理時間30秒

③処理圧力8mTorr、u波入射電流250mA、RF電力20W、BCl<sub>3</sub>とSF<sub>6</sub>の混合ガス、処理時間50秒

##### (4) 酸素プラズマによる灰化処理

上記(3)のドライエッチング処理後のレジストパターンを、酸素ガスを用いたプラズマにより170°Cで180秒間灰化処理することによって除去した。図3(e)は、この灰化処理後の状態を示す図であり、この図3(e)から分かるように、金属導電膜の側壁に堆積ポリマー27が付着していることが認められた。

##### (5) 洗浄処理

上記(4)で得られた酸素プラズマによる灰化処理したものに対し、実施例1-(5)と同様にして洗浄処理を行い、水洗後、乾燥した。この状態を図3(f)に示す。図3(f)から、本発明の洗浄液を用いることによ

り、金属導電膜の側壁に付着していた堆積ポリマー27が完全に除去され、清浄化されたことが分かる。

##### (6) 層間絶縁膜の形成

最後に、層間絶縁膜を形成し、金属配線を完成させ、半導体素子を作製した。

##### 【0043】実施例10

実施例9-(4)における酸素プラズマによる灰化処理を、まず酸素ガスを用いたプラズマにより、170°Cで180秒間灰化処理し、次いで酸素ガスにCF<sub>4</sub>、10容量%を添加した混合ガスを用いたプラズマにより、170°Cにて2.5秒間灰化処理することに代えた以外は、実施例9-(4)と同様にして実施したところ、洗浄処理工程において実施例1と同様に堆積ポリマーが完全に除去され、清浄化された。

##### 【0044】

【発明の効果】本発明の半導体素子製造用洗浄液は、半導体素子の製造工程において、ドライエッチング処理の際に生じる堆積ポリマーの除去、特にヴィアホール内部およびその周辺に生成付着した堆積ポリマーの除去、あるいは金属導電膜層を配線形成した後に側壁部などに生成付着した堆積ポリマーの除去を金属膜を腐食することなく容易に行うことができる。また、本発明の半導体素子の製造方法によれば、ヴィアホール形成工程において、堆積ポリマーの除去が確実に行われることから、ヴィアホール近傍の汚染がなくなり、清浄化されるので、金属膜接続が充分に達成され、高品質の信頼度の高い半導体素子が得られる。また、金属配線形成工程においても、従来除去が困難であった導電膜層側壁部の堆積ポリマーを容易に除去できるので、腐食のない清浄な配線形成を達成でき、高品質の信頼度の高い半導体素子が得られる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における半導体素子の製造工程の説明図である。

【図2】実施例7における半導体素子の製造工程の説明図である。

【図3】実施例9における半導体素子の製造工程の説明図である。

##### 【符号の説明】

1 Al-Si-Cu合金層

2 TiN層

3 CVD酸化ケイ素膜

4 レジスト層

5 堆積ポリマー

11 CVD酸化ケイ素膜

12 TiN層

13 スパッタタンクスチタン層

14 CVDタンクスチタン層

15 TiN層

16 レジスト層

1 7 堆積ポリマー

2 1 CVD酸化ケイ素膜

2 2 スパッタタンクスチタン層

2 3 CVDタンクスチタン層

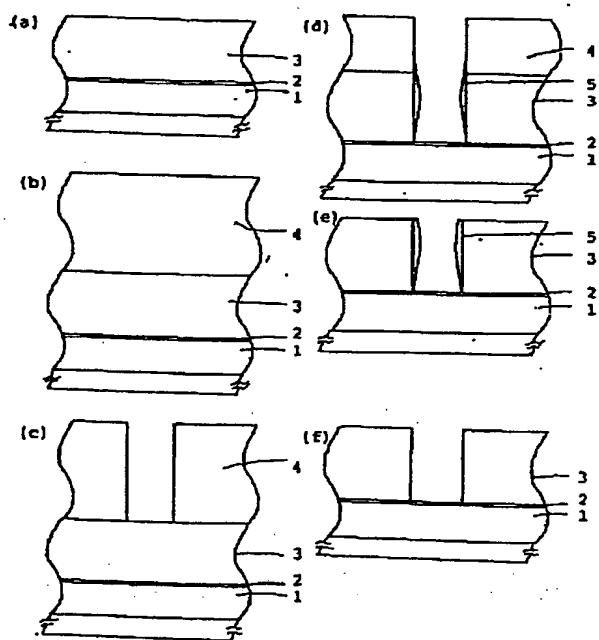
2 4 Al-Si-Cu合金層

2 5 TiN層

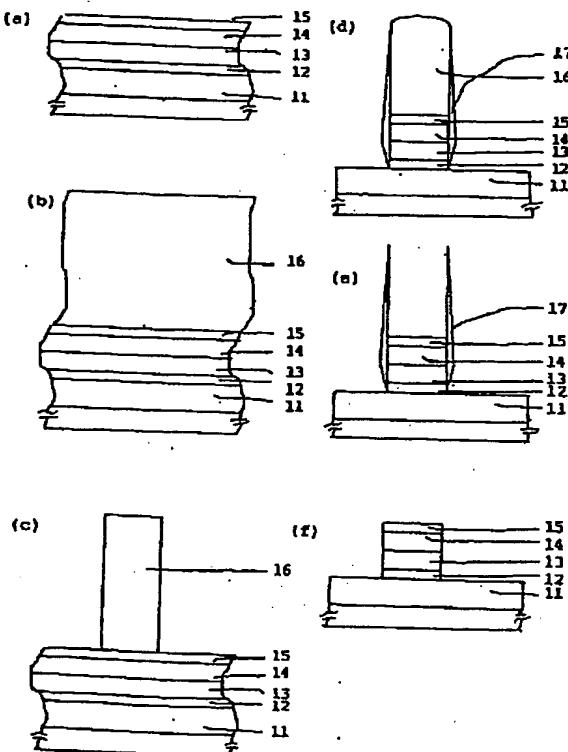
2 6 レジスト層

2 7 堆積ポリマー

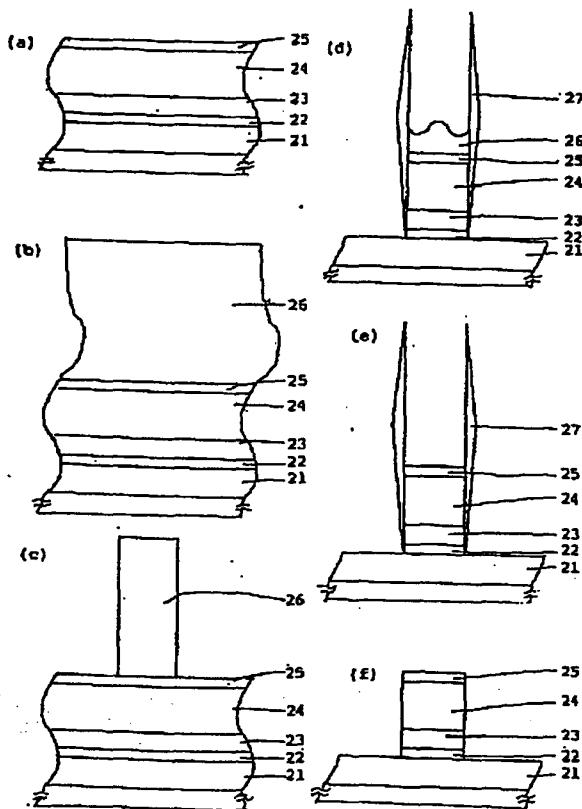
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 11 D 7:32  
7:28  
7:50  
7:08  
7:26)

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 烏居 善三

東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内

(72)発明者 笹部 俊二

東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内

(72)発明者 児島 雅之

東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内

(72)発明者 薄綱 弘久

東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内

(72)発明者 徳永 尚文

東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 原 和里

東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 大平 義和  
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立  
製作所デバイス開発センタ内  
(72)発明者 松井 剛  
茨城県稻敷郡美浦村木原2350 日本テキサ  
ス・インスツルメンツ株式会社超LSI技  
術開発センター内

(72)発明者 後藤 日出人  
茨城県稻敷郡美浦村木原2350 日本テキサ  
ス・インスツルメンツ株式会社超LSI技  
術開発センター内  
(72)発明者 青山 哲男  
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱  
瓦斯化学株式会社新潟研究所内  
(72)発明者 長谷見 隆司  
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱  
瓦斯化学株式会社新潟研究所内  
(72)発明者 池田 英俊  
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱  
瓦斯化学株式会社新潟研究所内